

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 842 701 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
20.05.1998 Bulletin 1998/21

(51) Int Cl. 6: B01J 37/20

(21) Numéro de dépôt: 97402641.1

(22) Date de dépôt: 05.11.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorité: 13.11.1996 FR 9613798

(71) Demandeur: EURECAT  
EUROPEENNE DE RETRAITEMENT DE  
CATALYSEURS  
F-07800 La Voulte-sur-Rhône (FR)

(72) Inventeurs:  
• Dufresne, Pierre  
26000 Valence (FR)  
• Brahma, Nilanjan  
07800 LA Voulte Sur Rhone (FR)

(74) Mandataire: Andreeff, François  
Institut Français du Pétrole,  
4, avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil Malmaison (FR)

### (54) Procédé de présulfurisation hors site d'un catalyseur de traitement d'hydrocarbures

(57) L'invention concerne un procédé de présulfuration d'un catalyseur de raffinage ou de pétrochimie et consiste à mettre un catalyseur au contact de soufre élé-

mentaire liquide ou dissous dans un autre composé du soufre tel qu'un polysulfure organique, en présence d'un agent de stabilisation.

EP 0 842 701 A1

Par la suite, on a perfectionné le procédé SULFICAT décrit ci-dessus après avoir découvert que les qualités des méthodes décrites dans les brevets EP-B-130.850 (US-A-4530917) et EP-B-181254 (US-A-4719195) de la demanderesse sont encore améliorées si on utilise non pas le polysulfure organique seul, mais en mélange dans des quantités critiques, avec du soufre élémentaire.

Cette technique améliorée de la demanderesse est décrite dans EP-B-448435 ou US-A-5,139,983. Le soufre élémentaire est utilisé par exemple sous forme de soufre fondu, de soufre en poudre, en fleur de soufre, selon toute méthode adéquate, par exemple celle décrite dans le brevet de la demanderesse EP-B-153233.

Les procédés qui précédent ont fait l'objet d'un autre type de perfectionnement de la demanderesse décrit dans EP-B-466 568 (US-A-5153 163) appelé "SURECAT" et concernant la pré-réduction du catalyseur accompagnée d'une passivation sulfurante.

Dans un autre procédé de la demanderesse, décrit dans EP-B-564 317, la présulfuration du catalyseur est effectuée soit en présence d'au moins un polysulfure organique, soit en présence de soufre élémentaire, soit à l'aide à la fois d'au moins un polysulfure organique et de soufre élémentaire. De préférence, on utilise un mélange d'au moins un polysulfure organique et de soufre élémentaire. Le solvant utilisé est généralement et de préférence un white spirit ou un solvant équivalent. On utilise en outre un composé oléfinique, notamment du type huile de colza.

On notera que d'autres brevets et notamment US-A 4,943,547 et US-A 5,215,954 concernant également la présulfuration de catalyseurs par une méthode permettant l'incorporation de soufre élémentaire dans la porosité du catalyseur ; mais ici le soufre élémentaire pénètre dans la porosité essentiellement par fusion ou par sublimation.

La présente invention permet de présulfurer aisément et avec efficacité un catalyseur de raffinage ou de pétrochimie ("hydroprocessing") en mettant ce catalyseur au contact de soufre élémentaire se présentant à l'état liquide c'est-à-dire soit utilisé sous forme fondu, soit dissous dans un liquide (et non plus à l'état solide ou en suspension dans un liquide). Ce liquide ou cette solution liquide doit ainsi être à la température d'au moins 120 °C, de préférence d'au moins 125 °C avant d'être mis en contact avec le dit catalyseur.

Dans la présente invention, on utilise donc une solution de soufre ou du soufre liquide. Pour l'opération de mise en contact du soufre élémentaire avec un catalyseur, le soufre élémentaire est utilisé seul ou est associé à au moins un composé du soufre adéquat et notamment un polysulfure organique ou tout autre composé du soufre dans lequel le soufre peut se dissoudre. S'il est utilisé seul, le soufre élémentaire est d'abord chauffé au dessus de la température de son point de fusion (autour de 119 °C). S'il est utilisé en combinaison avec notamment un polysulfure organique, on peut concevoir soit de le chauffer seul au dessus de la température de son point de fusion puis de le mélanger avec au moins un polysulfure organique lui-même préchauffé de son côté à une température suffisante pour qu'en mélangeant ce polysulfure organique avec du soufre élémentaire fondu, le soufre élémentaire ne cristallise pas et ne soit donc pas en suspension dans le mélange soufre élémentaire-polysulfure organique. Il faut pouvoir obtenir une solution complètement liquide, et généralement claire ou limpide, (de préférence claire,) de présulfuration.

Le liquide à base de soufre élémentaire avec ou sans composé du soufre, par exemple un polysulfure organique est versé sur le catalyseur afin d'en remplir une partie des pores de ce catalyseur. Conformément à l'invention, pour stabiliser l'incorporation de soufre dans les pores du catalyseur, il convient également d'introduire sur la masse catalytique un agent de stabilisation, qui peut ou non être dissous dans un solvant. Ce solvant peut être un white spirit ou toute autre coupe pétrolière par exemple, ou autre solvant classique.

Dans le cas où l'agent de stabilisation est ajouté simultanément ou postérieurement à l'addition de soufre élémentaire, cet agent de stabilisation de soufre, dilué ou non dans un solvant, est de préférence chauffé à une température de préférence supérieure à la température de fusion du soufre élémentaire, supérieure par exemple à 120 °C, plus particulièrement supérieure à 125 °C.

Dans le cas où l'agent de stabilisation est ajouté avant l'addition de soufre élémentaire, cet agent de stabilisation peut être ajouté sur le catalyseur à toute température adéquate, par exemple à température ordinaire.

L'invention se caractérise aussi par le fait que l'agent de stabilisation est choisi dans le groupe constitué par les alcools, les polyalcohols, les mercaptans, les polymercaptans ainsi que parmi des composés tels que les aldéhydes, les cétones, les polycétones, les éthers, les acides (notamment les acides gras insaturés, polyinsaturés, saturés), les polyacides, les esters et de préférence des composés de point d'ébullition supérieur à 120 °C.

De tels agents sont des stabilisants pour la méthode selon l'invention de présulfuration ou sulfuration de catalyseurs. Ils n'ont donc pas la même fonction que par exemple dans la demande de brevet WO 94/25.157 dans laquelle on utilise des composés similaires tels que les hydrocarbures contenant de l'oxygène et contenant au moins 12 atomes de carbone par molécule, ces composés ayant pour rôle d'éliminer l'effet auto inflammation (ou self heating) de catalyseurs déjà sulfurés.

Lorsqu'on utilise un alcool ou un mercaptan on entend l'utilisation de tout molécule organique possédant au moins une fonction alcool et/ou au moins une fonction thiol.

Comme exemple d'agents stabilisants adéquats, on pourra citer :

- à titre d'alcool, les hexanols, heptanols, octanols, nonanols, décanols, dodécanols et alcools supérieurs, linéaires

à 120 °C.

Le liquide de présulfuration peut renfermer en volume 20 à 100 % de soufre élémentaire liquide (de préférence 25 à 100 %) et 0 à 80 % (de préférence 0 à 75 %) de composé du soufre.

Dans une autre variante du procédé, le dit agent de stabilisation du soufre qui est de préférence un alcool ou 5 polyol ou mono, oligo ou polysaccharide (ose) ou sucre etc... ou un mercaptan, est mis en contact avec le catalyseur après ou avant (et de préférence avant) que celui-ci ait été mis en contact avec le dit liquide de présulfuration.

Comme indiqué plus haut, l'agent de stabilisation peut être utilisé tel quel, c'est-à-dire dans une forme non diluée, mais peut aussi être utilisé après avoir été mélangé ou dissous dans un solvant.

Le dit agent de sulfuration peut représenter alors en volume 1 à 100, ou 20 à 100, ou 2 à 50 %, de préférence 10 30 à 90 %, voire 4 à 40 %, plus particulièrement 50 à 80 %, voire 7 à 30 % du mélange global solvant-agent de sulfuration. Le dit solvant peut être un hydrocarbure.

On notera que pour éviter une recristallisation de soufre élémentaire en le mettant, et après l'avoir mis, en contact avec le catalyseur, on effectue alors le contact du soufre élémentaire avec un catalyseur qui pourra lui-même avoir été préchauffé à une température supérieure à 120 °C environ, de préférence 125 °C environ.

15 D'une façon plus précise, (ce contact s'effectuant dans toute enceinte adéquate : réacteur, four, etc), la température de contact entre le catalyseur et le soufre élémentaire liquide ou le soufre élémentaire en solution (dans un autre composé du soufre), par exemple dans un polysulfure organique, est comprise entre 120 et 300 °C, voire entre 125 °C et 250 °C environ.

De même le contact entre la masse catalytique et l'agent de stabilisation (utilisé seul ou en mélange avec un autre solvant) est également comprise entre 0 °C et 250° C, voire entre 0 C et 200° C environ, ou encore entre 120 et 250° C ou entre 125 et 200° C. Les températures et temps de contact sont choisis de façon à faciliter au maximum l'imprégnation et/ou la fixation du soufre dans les pores du catalyseur. Ces deux types de "contact" peuvent d'ailleurs, si nécessaire, être ensuite prolongés éventuellement dans une autre enceinte (par exemple un autre four) le temps nécessaire à une présulfuration convenable. On peut terminer avantageusement ces contacts entre par exemple 160° C et 400° C, par exemple entre 200° C et 350° C ou 210° C et 320 °C.

**Exemple 1** : Emploi de soufre élémentaire et polysulfure comme agents de présulfuration en combinaison avec un alcool type iso-dodecylalcool

30 On se propose de présulfurer 150 g d'un catalyseur d'hydrodésulfuration renfermant en poids 4% de CoO et 19% de MoO<sub>3</sub> sur support d'alumine. La solution de présulfuration renferme 33% en volume de soufre élémentaire liquide (SE) et 67% en volume de TPS37 (polysulfure organique nommé di-tertio-nonyl polysulfure commercialisé par Elf Atochem). A 130°C ce mélange A est une solution parfaitement limpide. D'autre part, un mélange B contenant 50.1% en volume de White Spirit, une essence lourde dont les points initiaux et finaux d'ébullition sont respectivement 180 et 270°C, et 49.9% en volume de iso-dodecylalcool ou i-C<sub>12</sub>OH (commercialisé par Exxon Chemicals France). Le catalyseur est imprégné à 130°C en remplissant son volume poreux consécutivement par le mélange A à 26.3% du volume, puis 15 minutes plus tard par le mélange B à 73.7% du volume. On porte le solide ainsi imprégné à la température de 250°C pendant 2 heures afin d'évaporer le solvant. Le produit obtenu contient en poids 7.7% de soufre et 11.1% de carbone. Ce catalyseur dénommé par la suite catalyseur A est caractérisé et les résultats et les conditions opératoires sont présentés dans le tableau 1. La perte au feu (LOI1) est déterminée après calcination à 500°C sous air pendant une heure. Les stoechiométries ST1 et ST2 correspondent respectivement aux degrés de sulfuration comparés à MoS<sub>2</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> pour le catalyseur tel quel après sulfuration et après traitement de lixiviation au toluène bouillant permettant d'éliminer le soufre soluble.

45 **Exemple 2** : Emploi de soufre élémentaire et polysulfure comme agents de présulfuration en combinaison avec un alcool type normal dodecylalcool

150 g du catalyseur déjà utilisé dans l'exemple 1 est consécutivement imprégné à 130°C par une solution A comme dans l'exemple 1. La solution B est un mélange contenant 39% en volume d'un White Spirit, identique à celui dans 50 l'exemple 1, et 61% en volume de normal dodecylalcool ou n-C<sub>12</sub>OH (commercialisé par Exxon Chemicals, France). Le catalyseur est imprégné à 130°C en remplissant son volume poreux consécutivement par le mélange A à 26.3% du volume, puis 15 minutes plus tard par le mélange B à 73.7% du volume. On porte le solide ainsi imprégné à 250°C pendant 2 heures, afin d'évaporer le solvant. Le produit obtenu contient en poids 7.8% de soufre et 10.6% de carbone. Ce catalyseur est dénommé catalyseur B. Les résultats de la caractérisation et les conditions opératoires sont présentés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Exmpl	1	2	3	4	5	6	7
Catalyseur	A	B	C	D	E	F	G
A) Source soufre 1 (%)	SE ; 33% vol.	SE ; 33% vol.	SE ; 100% vol.	SE ; 100% vol.	SE ; 33% vol.	SE ; 100 % vol.	SE ; 100 % vol.
Source soufre 2 (%)	TPS37 67% vol.	TPS37 67% vol.	----	----	TPS37 67% vol.	----	----
B) White Spirit (vol. %)	50.1	39	40	100	50	55 %	67.7% * (masse)
Additif (vol. %)	iC12OH 49.9%	nC12OH 61%	iC12OH 60%	0%	nC12SH 50%	glycérine 45%	saccharose 33.3% (masse)
Complément mél. B (% vol.)	73.7	73.7	88	88	73.7	89%	88.6%
T-imprégnation (°C)	130	130	130	130	130	130	130
T-séchage (°C)	250	250	250	250	250	250	280
% S1	7.7	7.2	8.2	8.5	8.0	8.0	7.9
% C1	11.1	10.6	9.8	0.5	11.3	6.6	5.3
% LOI1	18.9	18.5	16.5	8.8	17.9	16.1	12.8
ST1 (%)	95	96	98	93	97	95	91
ST2 (%)	90	92	94	56	95	95	88
ΔH (j/g)	0	0	0	120	0	0	0

\* eau. dans le cas de saccharose.

Le paramètre  $\Delta H$ , mesuré à 1 bar de pression d'hydrogène (dans un appareil de type TG-ATD Setaram) donne une indication sur la chaleur globale générée pendant l'activation du catalyseur préconditionné sous hydrogène ainsi que la cinétique de la réaction.

Dans l'exemple 4 (non conforme à l'invention), le  $\Delta H$  mesuré se situe autour de 120 j/g. Ceci indique que le manque de stabilisation du soufre correspond à une forte exothermie au moment de l'activation.

### Revendications

- Procédé de présulfuration d'un catalyseur de raffinage ou de pétrochimie comprenant l'introduction du soufre élémentaire liquide ou du soufre élémentaire dissous dans un liquide dans un catalyseur avec introduction simultanée, postérieure ou antérieure, d'au moins un agent de stabilisation du soufre.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel du soufre élémentaire liquide ou dissous dans au moins un autre composé liquide du soufre est introduit sur la masse catalytique par barbotage ou par atomisation ou tout moyen équivalent.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel l'agent de stabilisation est choisi dans le groupe constitué par les alcools, les diols, les polyols, les glucides les mercaptans, polymercaptans, les aldéhydes, les cétones, les acides (en particulier les acides gras, saturés ou non), les esters, les éthers.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le dit liquide dans lequel est dilué le soufre élémentaire



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 2641

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 707 890 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 24 avril 1996 * le document en entier * * page 3, ligne 10-21 * * page 3, ligne 25 * ---	1-16	B01J37/20
X	EP 0 359 356 A (CRI VENTURES INC) 21 mars 1990 * page 3, ligne 17-28 * * page 3, ligne 38-44 * * le document en entier * ---	1,2	
Y,D	EP 0 517 555 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 9 décembre 1992 * le document en entier * * page 2, colonne 17-19 * ---	1-16	
Y	EP 0 530 068 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 3 mars 1993 * le document en entier * * page 2, ligne 15-18 * * exemple 1 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) B01J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	23 décembre 1997	Dack. S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
✓ : particulièrement pertinent en comparaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercataire	G : membre de la même famille, document correspondant		